#### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. März 2002 (21.03.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/22770 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: 11/00

C11D 1/65,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP01/10214

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. September 2001 (05.09.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 45 289.2 13. September 2000 (13.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (mur für US): MEINE, Georg [DE/DE]; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE). GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Torfbruchstrasse 83a, 40625 Düsseldorf (DE). ZIGANKE, Kerstin [DE/DE]; Osteroderstr. 14, 40595 Düsseldorf (DE). MÜLLER, Felix [DE/DE]; Meisenstrasse 9, 42555 Velbert (DE). KLEIN, Ralf [DE/DE]; Rützkansen 39, 42549 Velbert (DE). PEGGAU, Jörg [DE/DE]; Schienenspur 18, 45357 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f
  ür Änderungen der Anspr
  üche geltenden Frist; Ver
  öffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Bezeichnung: SCHNELL TROCKNENDES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL, INSBESONDERE HANDGE-SCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a surfactant combination containing (a) one or more alkyl ether sulphates, (b) at least one quaternary ammonium compound of formula (I) which result in a substantial improvement in drying and draining quality, and optionally (c) 0 - 50 % of one or more alkyl and/or aryl sulphonates, (d) 0 - 15 % of one or more alkyl sulphates and/or (e) 0 - 20 % one of more amphoteric surfactants. The surfactant combination can be used as a component of an aqueous, liquid agent for cleaning hard surfaces, particularly crockery.

(57) Zusammenfassung: Eine Tensidkombination enthält (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate, (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel (I), die zur wesentlichen Verbesserung des Trocknungs- und Ablaufverhaltens beiträgt, und gegebenenfalls (c) 0 - 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate, (d) 0 - 15 % eines oder mehrerer Alkylfulfate und/oder (e) 0 - 20 % eines oder mehrerer Amphotenside, wobei die Tensidkombination Bestandteil eines wässrigen, flüssigen Mittels sein kann, das zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr, verwendet werden kann.



WO 02/22770 PCT/EP01/10214

# "Schnell trocknendes Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges tensidhaltiges Reinigungsmittel für die Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

Im Anschluß an die manuelle feuchte oder nasse Reinigung harter Oberflächen in Haushalt und Gewerbe mit einer wäßrigen tensidhaltigen Lösung werden die feuchten oder nassen harten Oberflächen entweder einfach trocknen gelassen oder in einem weiteren Arbeitsgang getrocknet, üblicherweise mit Hilfe eines saugfähigen Gegenstands. Die Oberflächen trocknen zu lassen ist weniger arbeitsaufwendig, dauert aber länger und führt bei glänzenden (spiegelnden, reflektierenden) harten Oberflächen, beispielsweise aus Glas, Porzellan, Keramik, Kunststoff oder Metall, regelmäßig zur Bildung unerwünschter sichtbarer Rückstände wie Flecken (Wasserflecken) oder Streifen wie auch zu einem Glanzverlust bzw. stumpfen Aussehen. Dies gilt besonders für die manuelle Reinigung von Geschirr, insbesondere Gläsern und anderem Geschirr aus Glas, wenn das Geschirr zunächst in einer sogenannten Spülflotte, einer wäßrigen Lösung eines tensidhaltigen Mittels, üblicherweise bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 45 °C gereinigt und anschließend nicht mit einem saugfähigen Tuch abgetrocknet sondern an der Luft trocknen gelassen wird. Bei der Entnahme eines gereinigten Glases oder Tellers aus der Spülflotte wird die Spülflotte zunächst aus- bzw. abgegossen und Glas oder Teller zum Trocknen abgestellt. Die auf der Oberfläche des Glases oder Tellers verbliebene Spülflottenschicht läuft nun langsam ab, bis schließlich die Spülflottenschicht auf der Oberfläche so dünn geworden ist, daß sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch (Selbst-)-Trocknung abnimmt. Die Trocknung findet auch bereits während des Ablaufs statt.

Die internationale Patentanmeldung **WO 96/18717 A1** (*Colgate-Palmolive Company*) offenbart ein hautmildes flüssiges wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form einer klaren Mikroemulsion, das Fett- bzw. Badschmutz entfernt sowie auf nicht nachgespülten Oberflächen eine glänzendes Aussehen hinterläßt und 14 bis 24 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines  $C_{12-18}$ -Paraffinsulfonats, 2 bis 6 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines ethoxylierten  $C_{12-18}$ -Alkylethersulfats und 2 bis 8 Gew.-% eines Betaintensids sowie

ein nichtionisches Tensid, wenigstens einen Lösungsvermittler, ein Cotensid und einen wasserunlöslichen Kohlenwasserstoff, ein Parfüm oder ein etherisches Öl enthält. Nachteilig ist das ungünstige Trocknungsverhalten derartiger Zusammensetzungen.

Daher besteht der Bedarf, schnelltrocknende, tensidhaltige Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die ein verbessertes Abtrocknungs- und Glanzverhalten aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten von wäßrigen tensidhaltigen Lösungen zur Reinigung harter Oberflächen weiter deutlich zu verbessern, insbesondere die Trocknung bzw. den Ablauf zu beschleunigen.

Vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Tensidkombination, enthaltend:

- (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate:
- (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I:

wobei EO = Ethylenoxid, R und R' der gleiche oder verschiedene Alkylreste,  $n_1 = 0$  – 30 und  $n_2 = 0$  – 30 bedeuten und A ein Gegenion ist; und gegebenenfalls

- (c) 0 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;
- (d) 0 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder
- (e) 0-20 % eines oder mehrerer Amphotenside.

Die Tensidkombination kann erfindungsgemäß Bestandteil eines wäßrigen, flüssigen Mittels sein.

Zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges, flüssiges Mittel, das

- (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate;
- (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I; und gegebenenfalls
- (c) 0 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;
- (d) 0 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder
- (e) 0 20 % eines oder mehrerer Amphotenside enthält.

Es wurde nämlich überraschenderweise festgestellt, daß der Zusatz von quartären Ammoniumsalzen der Formel I zu Tensidkombinationen bzw. entsprechenden Mitteln erheblich zur Verbesserung des Trocknungs- und Ablaufverhaltens bei gleichbleibender Spülkraft beiträgt. Hierbei spielt offensichtlich eine sonst oft nicht erwünschte Wechselwirkung des quartären Ammoniumsalzes der Formel I mit den Aniontensiden eine Rolle. Vermutlich erfolgt eine Komplexbildung zwischen diesen beiden Komponenten, die im Falle dieser speziellen quartären Ammoniumverbindungen zu einer besonders erhöhten Oberflächenaktivität führt.

Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich als Reinigungsmittel für harte Oberflächen (kurz: Reinigungsmittel) und insbesondere als Handgeschirrspülmittel (kurz: Spülmittel). Hierbei tragen die Amphotenside und besonders die Alkylethersulfate primär zur Reinigungswirkung bei. Die mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I beeinflußt neben den Alkylsulfonaten, Arylsulfonaten, und/oder Alkylsulfaten das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten äußerst positiv, d.h. sie erhöht insbesondere deutlich die Trocknungsgeschwindigkeit und verringert die Rückstandsbildung.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel zur manuellen Reinigung harter Oberflächen verwendet, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr. Als harte Oberflächen kommen neben Geschirr auch alle übrigen harten Oberflächen, insbesondere aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall, in Haushalt und Gewerbe in Frage. Hauptvorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination, des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist das durch die mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Forme! I deutlich verbesserte Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten, insbesondere die hohe Trokknungsgeschwindigkeit bzw. kurze Trocknungszeit, die hohe Ablaufgeschwindigkeit bzw.

kurze Ablaufzeit sowie die geringe Rückstandsbildung und der bewahrte Glanz. Unter Trocknung wird hierbei sowohl das Trocknen insgesamt verstanden, insbesondere bis weder optisch noch haptisch Feuchtigkeit auf der Oberfläche wahrnehmbar ist, als auch im besonderen das Trocknen im Anschluß an das Ablaufen.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination, des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist die weiterhin hohe Reinigungswirkung (Synonyme: Reinigungsleistung oder -vermögen bzw. Spülwirkung, -leistung oder -vermögen), speziell an fetthaltigen Anschmutzungen.

Noch ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Tensidkombination bzw. des erfindungsgemäßen Mittels ist die hohe Lagerstabilität.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 5 bis 26 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlicher Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohle bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar. Geeignete Alkohole sind ferner Lial®-Typen sowie die weniger verzweigten Neodol®-Typen (Shell-Corp.). Wird von Fettsäurealkyl- bzw. Talgalkylresten gesprochen, versteht man darunter die durch Hydrierung von der jeweiligen Säure ableitenden Alkylreste.

Wann immer im folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, daß das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient*- (INCI-) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. Sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17<sup>th</sup>

Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U. S. A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise "Polymeric Ethers", und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise "Surfactants – Cleansing Agents", zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls bezug genommen.

Die Angabe CAS bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf die gesamte Tensidkombination bzw. das gesamte Mittel.

# Quartare Ammoniumsalze

Das mindestens eine in dieser Erfindung eingesetzte quartäre Ammoniumsalz wird durch Formel I beschrieben:

$$(EO)_{n_1}H$$
 $R-N-R' A^{\Theta}$ 
 $(EO)_{n_2}H$ 
 $(I)$ 

Hierbei bedeuten EO = Ethylenoxid, R und R' gleiche oder verschiedene Alkylreste und  $n_1$  = 0 - 30 und  $n_2$  = 0 - 30, wobei A ein Gegenion ist. R kann ein  $(C_5-C_{26})$ -Alkylrest, bevorzugt ein  $(C_{12}-C_{22})$ -Talgalkylrest und besonders bevorzugt ein  $(C_{16}-C_{18})$ -Talgalkylrest sein. R' kann ein  $(C_1-C_{10})$ -Alkylrest, insbesondere Ethyl sein.  $n_1$  und  $n_2$  können identische oder nicht identische Werte annehmen, die jeweils in einem Bereich von 0 - 30, bevorzugt von 1 - 20, mehr bevorzugt von 1 - 16 und besonders bevorzugt von 1 - 8 liegen. Sie können beispielsweise insbesondere die Werte 10, 12 und/oder 14 haben. Das Gegenion A stellt ein einfach negativ geladenes Anion dar, vorzugsweise aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Dihydrogenphosphat, Rho-

danid, Arylsulfat und ( $C_1$ - $C_5$ )-Alkylsulfat und ist bevorzugt Methylsulfat oder Ethylsulfat und besonders bevorzugt Ethylsulfat.

Als Reste R kommen in Betracht geradzahlige und ungeradzahlige, gesättigte und ungesättigte, unverzweigte und verzweigte Alkylreste, insbesondere Fettsäurealkylreste, z.B. Capronsäurealkyl, Caprylsäurealkyl, Caprinsäurealkyl, Laurinsäurealkyl, Myristinsäurealkyl, Palmitinsäurealkyl, Stearinsäurealkyl, Arachinsäurealkyl, Behensäurealkyl, Lignocerinsäurealkyl, Cerotinsäurealkyl, Valeriansäurealkyl, Önanthsäurealkyl, Pelargonsäurealkyl, Pentadecansäurealkyl, Margarinsäurealkyl, Pristansäurealkyl, Phytansäurealkyl, Ölsäurealkyl, Erucaäurealkyl, Nervonsäurealkyl, Linolsäurealkyl, Linolensäurealkyl, Arachidonsäurealkyl, Eicosapentaensäurealkyl, Dicosahaensäurealkyl, Ölsäurealkyl, Palmitoleinsäurealkyl, Myristoleinsäurealkyl, Elaidinsäurealkyl, Linolelaidinsäurealkyl, Eleostearinsäurealkyl oder Parinarsäurealkyl.

Der Rest R' kann einen verzeigten oder unverzweigten Alkylrest darstellen, wie z.B. Decyl, Nonyl, Octyl, *n*-Heptyl, (1-6-)Methylheptyl, *n*-Hexyl, (1-5-)Methylhexyl, *n*-Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 3-Ethylpentyl, 1-Propylpentyl, *n*-Butyl, *sek.*-Butyl, Isobutyl, *tert.*-Butyl, 2,2,-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 2-Ethylpentyl, *n*-Propyl, Isopropyl, und insbesondere Ethyl.

Für die beiden ethoxylierten Reste kommen jeweils z.B. folgende Reste in Betracht: 2-Hydroxyethyl, Ethylenoxyhydroxyethyl, Diethylenoxyhydroxyethyl, Triethylenoxyhydroxyethyl, Tetraethylenoxyhydroxyethyl, Pentaethylenoxyhydroxyethyl, Hexaethylenoxyhydroxyethyl, Heptaethylenoxyhydroxyethyl, Octaethylenoxyhydroxyethyl, Nonaethylenoxyhydroxyethyl, Decaethylenoxyhydroxyethyl, Undecaethylenoxyhydroxyethyl, Dodecaethylenoxyhydroxyethyl, Tridecaethylenoxy-hydroxyethyl, Tetradecaethylenoxy-hydroxyethyl, Pentadecaethylenoxy-hydroxyethyl, Hexadecaethylenoxyhydroxyethyl, etc.

Besonders bevorzugt wird die quartäre Ammoniumverbindung Talgalkyldi(polyethoxy-hydroxyethyl)ethylammonium-Ethylsulfat (Adogen® 66).

Das eine oder die mehreren quartären Ammoniumsalze der Formel I werden in einer Menge von 0,01-10 Gew.-%, bevorzugt 0,05-7 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,05 – 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 – 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt in einer Menge von 0,2-2 Gew.-% eingesetzt.

#### Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% und äußerst bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%. Besonders bevorzugte Anteile liegen beispielsweise bei 18, 25, 32 und/oder 36 Gew.-%.

Neben Alkylethersulfaten, Alkyl- und/oder Arylsulfonaten, Alkylsulfaten und/oder Amphotensiden kann das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere zur Verbesserung von Reinigungswirkung, Ablaufverhalten und/oder Trocknungsverhalten, zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside, nichtionische Tenside und/oder kationische Tenside enthalten.

Die Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate und/oder Alkylsulfate sowie die weiteren anionische Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin in situ zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

#### Alkylethersulfate

Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, *INCI* Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus *n* Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade (*n* = 1 bis 30, vorzugsweise 0,3 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und

Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 0,3 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 0,3 bis 2 EO, beispielsweise 0,5 EO, 1,0 EO, 1,3 EO und/oder 2,0 EO wie Na-C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol+0.5EO-sulfat, Na-C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol+1.3EO-sulfat, Na-C<sub>12-14</sub>-Fettalkohol+2,0EO-sulfat und/oder Mg-C<sub>11-14</sub>-Fettalkohol+1,0EO-sulfat.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere mehr als 6 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 16 Gew.-%.

# Alkyl- und/oder Arylsulfonate

Die Alkylsulfonate (*INCI* Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein-oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die – sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden – Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (*n*-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (*i*-Ethersulfonate) mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C<sub>13-17</sub>-Alkansulfonat (*INCI* Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

Bevorzugt eingesetzte Arylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, wobei die Alkylreste verzweigte und unverzweigte Ketten mit  $C_1$ - $C_{20}$ , bevorzugt  $C_2$ - $C_{18}$ , besonders bevorzugt  $C_6$ - $C_{16}$  und am meisten bevorzugt  $C_8$ - $C_{12}$  darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele sind hierbei lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) und/oder Cumolsulfonat.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Alkyl- und/oder Arylsulfonate in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis

30 Gew.-%, insbesondere 1 bis weniger als 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

# Alkylsulfate

In der vorliegenden Erfindung können auch Alkylsulfate wie z.B. Fettalkoholsulfate eingesetzt werden. Geeignete Alkylsulfate sind Sulfate gesättigter und ungesättigter Fettalkohole mit  $C_6$ – $C_{22}$ , bevorzugt  $C_{10}$ – $C_{18}$  und besonders bevorzugt von  $C_{11}$ – $C_{16}$ . Besonders geeignete Alkylsulfate sind solche mit nativem C-Schnitt  $C_{12-14-16}$  und/oder petrochemischem C-Schnitt  $C_{12-13}$ ,  $C_{14-15}$  im Bereich von 0 bis 15 %, bevorzugt 0–10 %, besonders bevorzugt 0–8 %.

# Amphotenside

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

# Betaine

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (*INCI* Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel II,

$$R^{1}$$
-[CO-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sub>x</sub>-N<sup>+</sup>(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-[CH(OH)-CH<sub>2</sub>]<sub>y</sub>-Y<sup>-</sup> (II)

- in der  $R^1$  ein gesättigter oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest,
  - X NH, NR<sup>4</sup> mit dem C<sub>1-4</sub>-Alkylrest R<sup>4</sup>, O oder S.
  - n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
  - x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
- m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
- y 0 oder 1 und
- Y COO, SO<sub>3</sub>, OPO(OR<sup>5</sup>)O oder P(O)(OR<sup>5</sup>)O, wobei R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1.4</sub>-Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine der Formel II mit einer Carboxylatgruppe (Y = COO-), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (IIa), die Alkylamidobetaine der Formel (IIb), die Sulfobetaine der Formel (IIc) und die Amidosulfobetaine der Formel (IId),

$$R^{1}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}COO^{-} \qquad (IIa)$$

$$R^{1}-CO-NH-(CH_{2})_{3}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}COO^{-} \qquad (IIb)$$

$$R^{1}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}CH(OH)CH_{2}SO_{3}^{-} \qquad (IIc)$$

$$R^{1}-CO-NH-(CH_{2})_{3}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}CH(OH)CH_{2}SO_{3}^{-} \qquad (IId)$$

in denen R1 die gleiche Bedeutung wie in Formel II hat.

Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (IIa) und (IIb), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (IIb).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostear-amidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Palmatidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine,

Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxy-propyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylen-amidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

# Alkylamidoalkylamine

Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),

$$R^{9}-CO-NR^{10}-(CH_{2})_{t}-N(R^{11})-(CH_{2}CH_{2}O)_{t}-(CH_{2})_{k}-[CH(OH)]_{t}-CH_{2}-Z-OM$$
(III)

in der  $R^9$  ein gesättiger oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest,

R<sup>10</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R<sup>11</sup> ein Wasserstoffatom H oder CH<sub>2</sub>COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1.

k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1.

0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist.

Z CO, SO<sub>2</sub>, OPO(OR<sup>12</sup>) oder P(O)(OR<sup>12</sup>), wobei R<sup>12</sup> ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,

$$R^{9}-CO-NH-(CH_{2})_{2}-N(R^{11})-CH_{2}CH_{2}O-CH_{2}-COOM \tag{IIIa}$$
 
$$R^{9}-CO-NH-(CH_{2})_{2}-N(R^{11})-CH_{2}CH_{2}O-CH_{2}CH_{2}-COOM \tag{IIIb}$$
 
$$R^{9}-CO-NH-(CH_{2})_{2}-N(R^{11})-CH_{2}CH_{2}O-CH_{2}CH(OH)CH_{2}-SO_{3}M \tag{IIIc}$$
 
$$R^{9}-CO-NH-(CH_{2})_{2}-N(R^{11})-CH_{2}CH_{2}O-CH_{2}CH(OH)CH_{2}-OPO_{3}HM \tag{IIId}$$

in denen R<sup>11</sup> und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoam-

phodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

# Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),

$$R^{13}$$
-NH-CH( $R^{14}$ )-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-COOM' (IV)

- in der  $R^{13}$  ein gesättiger oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest,
  - R<sup>14</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, vorzugsweise H,
  - u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und
  - M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),

$$R^{15}-N-[(CH2)v-COOM"]2 (V)$$

- in der  $R^{15}$  ein gesättiger oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest,
  - v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und
  - M" ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M" in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),

$$R^{16}-N(R^{17})-CH(R^{18})-COOM'''$$
 (VI)

- in der R<sup>16</sup> ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>8-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,
  - ein Wasserstoffatom oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,
  - R<sup>18</sup> den Rest einer der 20 natürlichen α-Aminosäuren H<sub>2</sub>NCH(R<sup>18</sup>)COOH, und
  - M" ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),

in der R<sup>13</sup> und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate. Disodium Steariminopropionate, Disodium Steariminopro

nodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C<sub>12-15</sub> Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

#### Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α-Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R¹9CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R¹9COOH tragen, wobei R¹9 ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>—Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

#### **Amphotensidkombinationen**

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt.

Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoteres Tensid aus Gruppe, umfassend Natruimcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C<sub>8/10</sub>-Amidopropylbetain (*INCI* Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (*INCI* Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropyl-betain.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 8 Gew.-%. In noch einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%.

#### Weitere Aniontenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere aliphatische Sulfate wie Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Lingninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel "O<sub>3</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R)O(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R')SO<sub>3</sub>", in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C<sub>16</sub>-Alkylrest(en); *INCI* Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und fluorierte anionische Tenside, insbesondere perfluorierte Alkylsulfonate wie Ammonium-C<sub>9/10</sub>-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120) und Perfluoroctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad® FC 95).

#### Anionische Sulfobernsteinsäuretenside

Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure HOOCCH(SO<sub>3</sub>H)CH<sub>2</sub>COOH, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Eine ausführliche Beschreibung dieser bekan-

nten Aniontenside liefern A. Domsch und B. Irrgang in *Anionic surfactants: organic chemistry* (edited by H. W. Stache; Surfactant science series; volume 56; ISBN 0-8247-9394-3; Marcel Dekker, Inc., New York 1996, S. 501-549).

Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als  $Tego^{\infty}$  Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären
Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4
bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16,
äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders
bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and

Handbook näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Disobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearvl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate. Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium-C<sub>18-18</sub>-alkoxypropylensulfosuccinamat.

Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO-84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH<sub>4</sub>-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C<sub>12/14</sub>-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäuremono-C<sub>12/18</sub>-ester (Texin® 128-P), insbesondere der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenside ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

# Nichtionische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Tenside enthalten; üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxylate wie Polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

# Fettalkoholpolyglykolether

Unter Fettalkoholpolyglykolethem sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>10-22</sub>-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise

ethoxylierte C<sub>10-18</sub>-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 12, besonders bevorzugt von 1 bis 8, äußerst bevorzugt von 2 bis 5, beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C<sub>12-14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

#### **Aminoxide**

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel VII,

$$R^{\theta}R^{7}R^{\theta}N^{+}-O^{-}$$
 (VII)

 $R^6$ -[CO-NH-(CH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-O<sup>-</sup>

(VIIa)

 $R^{8}$ -[CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>]-N<sup>+</sup>(R<sup>7</sup>)(R<sup>8</sup>)-O<sup>-</sup>

ein gesättiger oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden der Formel (VIIa) über eine Carbonylamidoalkylengruppe –CO–NH–(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>– und in den Alko-xyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe –O–(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>– an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht und

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Iso-

stearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid).

#### Zuckertenside

Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glyceringlykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen, wie sie etwa in der WO 97/00609 (Henkel Corporation) und den darin zitierten Druckschriften beschrieben sind (Seite 4 bis 12), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C<sub>1.22</sub>-Alkoholen oder Glykolen wie Ethylen- und/oder Propylenglykol, wobei die Zuckerhydroxygruppe auch Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolreste tragen kann. Die Ester sind die Reaktionsprodukte einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer Carbonsäure, insbesondere einer C<sub>6.22</sub>-Fettsäure.

### Zuckeramide

Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel R'C(O)N(R")[Z], in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, R" für einen linearen oder ver-

zweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C<sub>1-5</sub>-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, *n*-Butyl-, Isobutyl-, *tert*-Butyl- oder *n*-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrerst, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

# Alkylpolyglykoside

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel R¹O(AO)<sub>e</sub>[G]<sub>x</sub>, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylenoxygruppe, z.B. eine Ethylenoxyoder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe (AO)<sub>a</sub> auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten R¹ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>1</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert (a=0) und genügen Formel RO[G]<sub>x</sub>, in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest, und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1,1 bis 3, insbesondere 1,2 bis 1,6, stehen. Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise  $C_{8-10}$ - und ein  $C_{12-14}$ -Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1,4 oder 1,5, insbesondere  $C_{8-10}$ - Alkyl-1,5-glucosid und  $C_{12-14}$ -Alkyl-1,4-glucosid.

# Kationische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationtenside; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise *K. H. Wallhäußer* in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung: Keimidentifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart; New York: Thieme, 1995) als antimikrobielle Wirkstoffe beschreibt. Durch den Einsatz von quaernären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind zusätzlich zu den als Trocknungs- und Glanzadditiven verwendeten quartären Ammoniumverbindungen der Formel I die quaternären, z.T. antimikrobiell wirkenden Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel (R¹)(R¹¹)(R¹¹)(R¹¹)(R¹¹)N⁺ X⁻, in der R¹ bis R¹⁰ gleiche oder verschiedene C<sub>1-22</sub>-Alkylreste, C<sub>7-28</sub>-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X⁻ Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m*,*p*-Dichlorbenzyl-dimethyl-C<sub>12</sub>—alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolin-jodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist das Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (*INCI* PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der antimikrobiellen kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst aniontensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf antimikrobiell wirkende kationische Tenside verzichtet. Als antimikrobiell wirksame Substanzen können Parabene, Benzoesäure und/oder Benzoat, Milchsäure und/oder Lactate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Benzoesäure und/oder Milchsäure.

#### Lösungsmittel

Der Wassergehalt des erfindungsgemäß wäßrigen Mittels beträgt üblicherweise 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann vorteilhafterweise zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%.

Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kältetrübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C<sub>2-15</sub>-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die – gegebenenfalls einseitig mit einem  $C_{1-6}$ -Alkanol veretherten –  $C_{2-6}$ -Alkylenglykole und Poly- $C_{2-3}$ -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9

gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die  $C_{1-6}$ -Alkohole, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol.

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG26, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (*n*-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind die einseitig mit einem  $C_{1-8}$ -Alkanol veretherten Poly- $C_{2-3}$ -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylenoder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

Åußerst bevorzugte Lösungsmittel sind die  $C_{2-3}$ -Alkohole Ethanol, n-Propanol und/oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol.

Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

#### Additive

Neben den erfindungsgemäß zugefügten quartären Ammoniumverbindungen der Formel I kann das erfindungsgemäße Mittel zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens ein oder mehrere weitere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis

3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Als Additive geeignete Tenside sind bestimmte der vorstehend bereits beschriebenen amphoteren Tenside, weiteren anionischen Tenside, nichtionischen Tenside und kationischen Tenside, die an dieser Stelle wiederholt werden. Der Gehalt an tensidischen Additiven ist vorzugsweise so zu wählen, daß der Gesamttensidgehalt in den oben ausgeführten Mengenbereichen liegt.

Zu den nachfolgend genannten Additiven sind teilweise ein oder mehrere Handelsnamen in Klammern angegeben, unter denen das jeweilige gewerblich erhältlich ist.

Als Additive geeignete amphotere Tenside sind insbesondere Natriumcarboxyethylkokos-phosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C<sub>8/10</sub>-Amidopropylbetain (*INCI* Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fett-säureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (*INCI* Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50).

Als Additive geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel O<sub>3</sub>S(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R)O(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>R')SO<sub>3</sub>, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C<sub>16</sub>-Alkylrest(en); *INCI* Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und die fluorierten anionischen Tenside Ammonium-C<sub>9/10</sub>-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120), Perfluoroctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad® FC 95) sowie die Sulfobernsteinsäuretenside Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH<sub>4</sub>-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C<sub>12/14</sub>-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C<sub>12/18</sub>-ester (Texin® 128 P).

Als Additive geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C<sub>10</sub>-Dimethylaminoxid (Ammonyx® DO), C<sub>10/14</sub>-Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (Dehydol® 980), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+6EO (Dehydol® LS6), C<sub>8</sub>-Fettalkohol+1,2PO+9EO (Dehydol® O10), FAEO C<sub>12-18</sub> 7 EO (Dehydol LT 7), FAEO C<sub>12-16</sub>·5,5 EO (Dehydol LSS 5,5), FAEO C<sub>8-13</sub>·5 EO, FAEO C<sub>10-14</sub> 1,2 PO + 6,4 EO, C<sub>16/20</sub>-Guerbetalkohol+8EO, n-butyl-verschlossen (Dehypon® G2084), Gemisch aus mehreren n-Butyl-verschlossenen Niotensiden und C<sub>8/10</sub>-APG (Dehypon® Ke 2555), C<sub>8/10</sub>-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (Dehypon® Ke 3447), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+5EO+4PO (Dehypon® LS 54 G), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (Dehypon® LS 531), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon® LS 104 L), C<sub>11</sub>-Oxoalkohol+8EO (Genapol® UD 088), C<sub>13</sub>-Oxoalkohol+8EO (Genapol® X 089), C<sub>13/15</sub>-Fettalkohol-EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (Plurafac® LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (Tegotens® EC-11).

Als Additive geeignete weitere kationische Tenside sind insbesondere mit anionischen Tensiden verträgliche kationische Tenside wie quartäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (*INCI* PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan® CP 10), Polyvinylpyrrolidon PVP und PVP-N-Oxid (Sokalan® HP 26) modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan® HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-7608), Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863, Tegopren® 5878.

Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol® CHT 12), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon® ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal® SL).

Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet<sup>®</sup> MO-84 R2W, Tegopren<sup>®</sup> 5843 und Tegopren<sup>®</sup> 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas,

insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

#### Viskosität

Die für das erfindungsgemäße Mittel günstige Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> – gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ *Brookfield LV DV II* und Spindel 25 – im Bereich von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPa·s, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPa·s, beispielsweise 300 bis 400 mPa·s.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann hierzu – insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels – durch Verdickungsmittel erhöht und/oder – insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels – durch Lösungsmittel verringert werden.

# Verdickungsmittel

Zur Verdickung kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich ein oder mehrere Elektrolytsalze und/oder ein oder mehrere polymere Verdickungsmittel enthalten.

### Elektrolytsalze

Elektrolytsalze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Salze, die in dem erfindungsgemäßen wäßrigen Mittel in ihre ionischen Bestandteile zerfallen.

Bevorzugt sind die Salze, insbesondere Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, einer anorganischen Säure, vorzugsweise einer anorganischen Säure aus der Gruppe, umfassend die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, insbesondere die Chloride und Sulfate.

Ein besonders bevorzugtes Elektrolytsalz ist Magnesiumsulfat, insbesondere das auch als Bittersalz bezeichnete und mineralisch als Epsomit vorkommende MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre kann ein Elektrolytsalz auch in Form seines korrespondierenden Säure/Base-Paares eingesetzt werden, beispielsweise Salzsäure und Natriumhydroxid anstatt Natriumchlorid.

Der Gehalt an Elektrolytsalz beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 4 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,3 und 2 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 0,5 und 1 Gew.-%, beispielsweise 0,7 Gew.-%.

#### Polymere Verdickungsmittel

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickendere Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2-15×10<sup>6</sup> produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter dem Handelsnamen *Keltrol*<sup>®</sup> erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver *Keltrol*<sup>®</sup> *T* (*T*ransparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*<sup>®</sup> *RD* (*R*eadily *D*ispersable).

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (*INCI* Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol*® erhältlich, z.B. *Carbopol*® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol*® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol*® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrèr einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn® 33 (vernetzt), Acusol® 810 und Acusol® 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C10-30-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C1-4-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol® ETD 2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473).

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

#### Dicarbonsäure(salze)

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann – insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% – zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses

Mittel möglich. Weiterhin beeinflußt diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

# Hilfs- und Zusatzstoffe

Daneben können noch ein oder mehrere weitere - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Henkel KGaA, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Henkel KGaA), SRP (soil repellent polymers), PEG-Terephthalate, Farbstoffe, Bleichmittel (z.B. Wasserstoffperoxid), Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist) sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Polypropylenglykol, Nutrilan™, Chitosan™, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein. Zur Leistungssteigerung können geringe Mengen Enzyme eingesetzt werden. Bevorzugt sind Proteasen (z.B. BLAP (Henkel), Savinase (NOVO), Durazym (NOVO), Maxapemm, etc.), Amylasen (z.B. Fermamyl (NOVO), etc.), Lipasen (z.B. Lipolase (NOVO), etc.), Peroxidasen, Gluconasen, Cellulasen, Mannasen, usw., in Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 1.5 % und besonders bevorzugt weniger als 0,5 %.

#### pH-Wert

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natriumoder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter

Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, bevorzugt ist.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (*INCI* Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, *INCI* Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H<sub>2</sub>O und Trikaliumcitrat·H<sub>2</sub>O.

# Herstellung

Das erfindungsgemäße Mittel läßt sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside, die erfindungsgemäßen quartären Ammoniumsalze der Formel I und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

WO 02/22770 PCT/EP01/10214

33 Beispiele

Beispielhafte Zusammensetzungen für die erfindungsgemäßen Mittel können z.B. sein:

Tabelle 1

| Zusammensetzung   | E1        | E2        | E3        | E4        | E5        | E6        | E7        | E8        | E9           | E10         | E11       |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|-------------|-----------|
| Na-C <sub>12-14</sub> -<br>Fettalkohol+1,3EO-sulfat             | 16        | _         |           | 32        | -         | 10        | 10        | 10        | 10           | 10          | -         |
| $Na-C_{12-16}$ -Fettalkohol+2EO-sulfat                          | -         | . 5       | 5         | -         | 14        | ***       | -         |           | _            | _           | 22        |
| FAS C <sub>12<sup>-</sup>16</sub>                               | _         | _         | ~         | _         | _         | 20        | 20        | 20        | 20           | 20          | -         |
| Na/Mg-C <sub>12</sub> -LAS                                      | -         | 15        | 15        | _         |           | _         |           | _         |              | -           | _         |
| sek. Na/Mg-C <sub>13-17</sub> .<br>Alkansulfonat <sup>[a]</sup> | 8         | -         |           | -         | -         | -         | 10        | -         | -            | -           | 11        |
| Cocoamidopropylbetain   | 8         | -         | 5         | 7         | 3         | _         | _         | _         | _            | _           | 11.       |
| APG 600   |           |           | _         | 2         | 4         | _         | _         | _         | _            | _           | -         |
| Adogen 66   | 2         | 1         | 1         | 2         | 1         | 2         | 1         | 1         | 1            | 1           | 2         |
| FAEO C <sub>9-13</sub> · 5 EO                                   | _         | -         | _         | . —       | -         | 2,5       | _         | 0,5       | _            | <del></del> | _         |
| Dehydol 980 (FAEO $C_{10^-14}$ · 1,2 PO + 6,4 EO)               | -         | -         | -         |           |           | -         | . 2       | -         | 0,5          | _           | -         |
| Dehydol LT 7 (FAEO $C_{12-18}$ · 7 EO)                          | -         | -         | 2         | -         |           | -         | -         | -         | -            | -           | _         |
| Dehydol LSS 5,5 (FAEO C <sub>12-16</sub> · 5,5 EO)              | _         | -         | -         | -         |           | -         |           | -         | <del>-</del> | 0,5         | 5         |
| Dimethylaminoxid  | _         | _         | _         | _         | _         | 7,5       | _         | 6         | 6            | 6           | _         |
| Na/NH₄-Cumolsulfonat  |           | _         | _         | _         | _         | 3         | 3         | 3         | 3            | 3           | _         |
| Ethanol, Wasser, Parfüm,<br>Farbstoff, Hilfsmittel,<br>Additive | ad<br>100    | ad<br>100   | ad<br>100 |

<sup>[</sup>a] Hostapur® SAS 60 (Clariant)

#### Tests

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 – E11 wurden hergestellt und zum Vergleich auch das nichterfindungsgemäße Mittel V1. Der pH-Wert wurde jeweils auf einen Wert von etwa 6,6 eingestellt. In den Tabellen 1 und 2 ist jeweils die Zusammensetzung in Gew.-% wiedergegeben.
Zum Vergleich dienten weiterhin die im Handel erhältlichen Handgeschirrspülmittel V2 bis V4,
deren analysierte Zusammensetzung in Gew.-% Tabelle 2 wiedergibt ("-") bedeutet dementsprechend für V2 bis V4 "analytisch nicht ermittelt", während "+" für "laut Analyse vorhanden,
aber nicht quantitativ bestimmt" steht).

Tabelle 2

| Zusammensetzung  | V1     | V2     | V3       | V4          |
|--|--------|--------|----------|-------------|
| Na-C <sub>12-14</sub> -Fettalkohol+1,3EO-sulfat                | 10     | 27,5   | -        | _           |
| Mg-C <sub>11-14</sub> -Fettalkohol+1EO-sulfat                  | _      | _      | 13       | -           |
| Na-C <sub>11-14</sub> -Fettalkohol+1EO-sulfat                  | _      | _      | 15       | -           |
| Na-C <sub>12-16</sub> -Fettalkohol+2EO-sulfat                  | -      | · _    | _        | 6,3         |
| sek. Na-C <sub>13-17</sub> -Alkansulfonat <sup>la]</sup>       | 16     |        | _        | 11,6        |
| Cocoamidopropylbetain  | 5      | 2,5    | _        | _           |
| Dimethylkokosalkylammoniumbetain                               | _      | _      | 2,2      | -           |
| C <sub>12-16</sub> -Fettalkohol-1.4-glucosid                   | _      | 2,5    | _        | <del></del> |
| N-Methyl-C <sub>12-16</sub> -Fettsäureglucamid                 |        | ****   | 1,3      | _           |
| Dimethylkokosalkylaminoxid                                     | _      | · _    | - 1,5    | _           |
| C <sub>9-13</sub> -Alkoholethoxylat, aliphatisch               |        | _      | 4,5      | 1           |
| Ethanol  | 8      | 8.     | 6,5      | <b>—</b> ·  |
| Bernsteinsäure-Glutarsäure-<br>Adipinsäure-Gemisch als Na-Salz | -      | 3,3    | <u>-</u> | -           |
| Citronensäure·H₂O  | 0,1    | -      | _        | -           |
| Parfüm   | 0,45   | +      |          | + '         |
| Wasser   | ad 100 | ad 100 | ad 100   | ad 100      |

<sup>[</sup>a] Hostapur® SAS 60 (Clariant)

#### Trocknungsgeschwindigkeit

Zur Prüfung der Trocknungsgeschwindigkeit wurde für die Mittel E1 – E11 und V2 bis V4 der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von mit Reinigungsmittellösung benetzten Glastellern verfolgt.

Die Temperatur der Reinigungsmittellösung (Spülflotte) betrug hierbei ebenso wie die der Teller 20 °C, der Spülflottenauftrag pro Glasteller mindestens 0,05 g und die Konzentration 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Zunächst wurden flache Glasteller, deren Trockengewicht zuvor bestimmt worden war, für etwa 10 sec mit einem Innendurchmesser von 16,5 cm mit einer kompressorbetriebenen Airbrush-Sprühdüse fein mit einer hauchdünnen Schicht der Spülflotte besprüht. Dabei wurde der Teller etwa im Winkel von 90° zu dem Sprühstrahl gehalten. Die Sprühzeit von etwa 10 sec, in der mindestens 0,05 g Spülflotte auf einen Teller aufgebracht werden, war in Vorversuchen ermittelt worden. Der Teller wurde dann auf eine mit einem Computer

verbundene Waage gestellt und ab einer Benetzung des Teller mit noch 0,05 g Spüfflotte, d.h. ab einem um 0,05 g über dem Gewicht des trockenen Tellers liegenden Gewichts, bis zur vollständigen Trockenheit des Tellers, d.h. bis zum Erreichen des Gewichts des trockenen Tellers, vom Computer sekündlich das Gewicht des Tellers festgehalten. Die Luftfeuchtigkeit wurde mittels eines Hygrometers bestimmt, das unmittelbar neben der Waage plaziert war, und betrug zwischen 35 und 46 % r. L. (relative Luftfeuchtigkeit). Für jede Spülflotte wurden 6 Messungen durchgeführt.

Ein Vergleich der Mittelwerte aus 6 Messungen führt zu folgendem Ergebnis: Die Trockengeschwindigkeit der SAS-haltigen Formeln (ES-99-157 und Palmolive Ultra) erscheint geringfügig höher als die der SAS-freien Formeln Pril Supra und Fairy Ultra.

Aus den Mittelwerten der jeweils 6 Messungen ergab sich folgende Reihenfolge abnehmender Trocknungsgeschwindigkeit: E1 – E11 > V2 > V3 > V4. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten also eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit, d.h. schnellere Trocknung bzw. ein besseres Trocknungsverhalten, als die vier Vergleichsmittel.

In einem weiteren Test werden die zu prüfenden Spülmittel in Anwendungskonzentration (2 ml Lösung / 5000 ml Wasser; 16 °dH) gelöst, schwarze Teller eingetaucht, ca. 60 s in der 40 °C warmen Spülflotte belassen und danach rasch aus der Flotte gezogen. Mittels einer Digitalkamera / Videokamera wird der Trockenverlauf zeitlich aufgenommen. Die Trocknungszeiten betragen im Mittel ca. 3 min, wobei die erfindungsgemäßen Rezepturen deutlich schneller trocknen.

#### Ablaufgeschwindigkeit

Zur Prüfung der Ablaufgeschwindigkeit wurde für die Mittel E1 – E11 sowie V1 bis V3 der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von Sektflöten mit Auslauf verfolgt, die zunächst mit Reinigungsmittellösung (Spülflotte) gefüllt und dann leer laufen gelassen wurden.

Dabei fällt der Füllstand der Sektflöte rasch ab, während oberhalb des sinkenden Füllstandes das zu hinsichtlich der Geschwindigkeit zu untersuchende Ablaufen der Spülflotte einsetzt. Sobald der Füllstand auf die Höhe des Auslaufs und damit auf Null abgefallen ist, findet nur noch das hier interessierende Ablaufen statt. Das Ablaufen endet, wenn schließlich die Spülflotten-

WO 02/22770 PCT/EP01/10214

36

schicht auf der Glasoberfläche so dünn geworden ist, daß sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch Trocknung abnimmt.

In einem luftdichten Kunststoffkasten wurde hierzu eine Waage installiert. Über eine Schnittstelle wurde mit einem Computer die Gewichtsabnahme für einen Zeitraum von 5 Minuten sekündlich erfasst. Um nur das Ablaufen zu erfassen, wurden die ersten 12 Sekunden für die Auswertung nicht berücksichtigt. Die Sektflöten wurden mittels einer Pumpe mit der auf 45 °C temperierten Spülflotte bestückt. Die Konzentration betrug 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Der unten am Kelch der Sektflöte angebrachte rohrförmige Auslauf hatte einen Durchmesser von 15 mm und führte die ablaufende Spülflotte über die Waage hinweg ab. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden bei den Messungen mit einem Hygrometer überwacht. Für jede Spülflotte wurden 10 Messungen durchgeführt.

Gemittelt über jeweils 10 Messungen ergab sich folgende Reihenfolge abnehmender Ablaufgeschwindigkeit: E1 - E11 > V2 > V3 > V1. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigten also eine höhere Ablaufgeschwindigkeit, d.h. ein schnelleres Ablaufen bzw. ein besseres Ablaufverhalten, als die drei Vergleichsmittel.

37

### <u>Patentansprüche</u>

- 1. Tensidkombination, enthaltend:
  - (a) ein oder mehrere Alkylethersulfate:
  - (b) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung der Formel I:

wobei EO = Ethylenoxid, R und R' der gleiche oder verschiedene Alkylreste,  $n_1 = 0 - 30$  und  $n_2 = 0 - 30$  bedeuten und A ein Gegenion ist; und gegebenenfalls

- (c) 0 50 % eines oder mehrerer Alkyl- und/oder Arylsulfonate;
- (d) 0 15 % eines oder mehrerer Alkylsulfate; und/oder
- (e) 0 20 % eines oder mehrerer Amphotenside.
- Wässeriges, flüssiges Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es die Tensidkombination nach Anspruch 1 enthält.
- Mittel nach Anspruch 2,
   dadurch gekennzeichnet, daß in der quartären Ammoniumverbindung der Formel I R ein (C<sub>5</sub>-C<sub>26</sub>)-Alkylrest, bevorzugt ein (C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)-Talgalkylrest und besonders bevorzugt ein (C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>)-Talgalkylrest ist und R' ein (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)-Alkylrest, insbesondere Ethyl ist.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gegenion A der Formel I ein einfach negativ geladenes Anion ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlorid, Bromid, Iodid, Hydroxid, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Dihydrogenphosphat, Rhodanid, Arylsulfat und/oder bevorzugt (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-Alkylsulfat, bevorzugt Methyl-oder Ethylsulfat und besonders bevorzugt Ethylsulfat ist.

- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel, ein oder mehrere Additive, ein oder mehrere Verdickungsmittel, ein oder mehrere Dicarbonsäuresalze und/oder ein oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität von 10 bis 5.000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2.000 mPa·s, insbesondere 100 bis 1.000 mPa·s, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPa·s, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPa·s, aufweist.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, aufweist.
- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere ein oder mehrere Puffer-Substanzen, vorzugsweise komplexbildende oder chelatisierende Puffer-Substanzen, insbesondere Citronensäure und/oder Citrate, enthält.
- 9. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 2 bis 8 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

Inter 1al Application No PCT/EP 01/10214

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C11D1/65 C11D11/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X US 5 994 285 A (JOGUN SUZANNE M ET AL) 1-9 30 November 1999 (1999-11-30) column 1, line 8 - line 14 column 2, line 40 - line 50 column 2, line 54 -column 3, line 24 column 5, line 25 - line 29; claims 1,3; examples X US 5 962 388 A (FLORA JEFFREY LAWRENCE ET 1-9 AL) 5 October 1999 (1999-10-05) column 1, line 15 -column 2, line 6 column 4, line 51 -column 5, line 32 claims 1,5-7 X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed in the art. "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 9 January 2002 21/01/2002 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Giese, H-H Fax: (+31-70) 340-3016

| C (Ca=11=  |  | 17EP 01/10214              |
|------------|--|----------------------------|
| Category ° | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                       | Relevant to claim No.      |
| yory       | ommon or becoming their analogous and to appropriate, or the relevant passages   | i ibigvani to (idilii 140. |
| X          | WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN; ASANO KAORI; PROCTER & GAMBLE (US)) 20 November 1997 (1997-11-20) page 2, line 20 - line 26; claims 1,10,12,13,19,21; examples | 1-9                        |
| X          | GB 2 334 723 A (RECKITT & COLMANN PROD<br>LTD) 1 September 1999 (1999-09-01)<br>page 2, line 6 -page 3, line 21<br>page 4, line 25 - line 29; claims<br>1,3,8,12,14  | 1-9                        |
| <b>A</b> . | WO 96 12000 A (PROCTER & GAMBLE) 25 April 1996 (1996-04-25) page 2, paragraph 3; claims 1,4,7  | 1-3                        |
| A          | DE 198 13 059 A (HENKEL KGAA)<br>30 September 1999 (1999-09-30)<br>page 2, line 16 - line 39; claim 1  | 1-3                        |
| P,A        | US 6 136 769 A (BAECK ANDRECESAR ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 1, line 52 -column 2, line 41 column 4, line 7 - line 10; claim 1                        | 1-3,9                      |
| P,A        | US 6 235 696 B1 (BERNECKER ULLRICH ET AL) 22 May 2001 (2001-05-22) column 1, line 55 - line 61; claims 1,3,7   | 1-3                        |
| •          |  |                            |
|            |  |                            |
| '          | •  |                            |
| !          |  |                            |
| ·<br>·     |  |                            |
|            |  |                            |
|            |  |                            |
|            |  |                            |
|            |  |                            |
|            |  |                            |

'ormation on patent family members

|    |  |   |                     |          | 10171                    | 01/10214                 |
|----|--|---|---------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
|    | Patent document cited in search report |   | Publication<br>date |          | Patent family member(s)  | Publication<br>date      |
|    | US 5994285                             | A | 30-11-1999          | AU<br>WO | 6048500 A<br>0077137 A1  | 02-01-2001<br>21-12-2000 |
|    | US 5962388                             | Α | 05-10-1999          | CN<br>EP | 1284126 T<br>1047765 A1  | 14-02-2001<br>02-11-2000 |
|    |  |   |                     | MO       | 9927066 A1               | 03-06-1999               |
|    |  |   | •                   | EP       | 1047763 A1               | 02-11-2000               |
|    |  |   |                     | MO       | 9935227 A1               | 15-07-1999               |
|    | WO 9743388                             | Α | 20-11-1997          | BR       | 9709321 A                | 10-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR       | 9709587 A                | 25-04-2000               |
|    |  |   | •                   | BR       | 9710444 A                | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR.      | 9710445 A                | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR       | 9710446 A                | 17-08-1999               |
| ł  | •                                      |   |                     | BR       | 9710667 A                | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR       | 9710675 A                | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR<br>BR | 9710676 A<br>9710678 A   | 17-08-1999<br>17-08-1999 |
|    |  |   |                     | BR       | 9710678 A<br>9710679 A   | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | BR       | 9710679 A<br>9710680 A   | 17-08-1999               |
|    |  |   |                     | CA       | 2255003 A1               | 27-11-1997               |
|    |  |   |                     | CA       | 2255005 A1               | 20-11-1997               |
|    |  | • |                     | CA       | 2255006 A1               | 20-11-1997               |
|    |  |   |                     | CA       | 2255011 A1               | 27-11-1997               |
| i  |  |   |                     | CA       | 2255594 A1               | 20-11-1997               |
|    |  | • |                     | CN       | 1230213 A                | 29-09-1999               |
| •  |  |   |                     | CN.      | 1232489 A                | 20-10-1999               |
| 1  |  |   |                     | CN       | 1225677 A                | 11-08-1999               |
| 1. |  |   |                     | CN       | 1225678 A                | 11-08-1999               |
|    |  |   |                     | CN       | 1225673 A                | 11-08-1999               |
|    |  |   |                     | CN       | 1225669 A                | 11-08-1999               |
| 1  |  |   | •                   | CN       | 1225675 A                | 11-08-1999               |
|    |  |   |                     | CN       | 1225668 A                | 11-08-1999               |
|    |  |   |                     | CZ       | 9803717 A3               | 14-04-1999               |
|    |  |   |                     | CZ<br>EP | 9803718 A3<br>0906392 A2 | 17-03-1999               |
|    |  |   |                     | EP .     | 0906403 A1               | 07-04-1999<br>07-04-1999 |
|    |  | • |                     | EP .     | 0908403 A1               | 07-04-1999               |
| 1  | •                                      |   |                     | EP       | 0912686 A2               | 06-05-1999               |
| 1  |  |   |                     | ĒΡ       | 0912000 AZ<br>0906382 A1 | 07-04-1999               |
| 1  |  |   |                     | ĔΡ       | 0912669 A2               | 06-05-1999               |
|    |  |   |                     | ĒP       | 0907705 A1               | 14-04-1999               |
| 1  |  |   |                     | ĒΡ       | 0906385 A1               | 07-04-1999               |
|    |  |   |                     | EP       | 0906386 A1               | 07-04-1999               |
| 1  |  |   |                     | EP       | 0906405 A1               | 07-04-1999               |
|    |  | • |                     | GB       | 2317390 A                | 25-03-1998               |
| j  |  |   |                     | JP       | 11510554 T               | 14-09-1999               |
|    |  |   |                     | JP       | 11512782 T               | 02-11-1999               |
|    |  |   |                     | JP       | 11511794 T               | 12-10-1999               |
|    |  |   |                     | JP       | 11511795 T               | 12-10-1999               |
| 1  | •                                      |   |                     | JP       | 11511796 T               | 12-10-1999               |
|    |  |   |                     | JP<br>JP | 11511797 T<br>11511799 T | 12-10-1999<br>12-10-1999 |
| 1  |  |   |                     | JP<br>JP | 2000504061 T             | 04-04-2000               |
|    |  | • |                     | WO       | 9744417 A1               | 27-11-1997               |
|    |  |   |                     | WO       | 9744417 A1<br>9744425 A2 | 27-11-1997               |
|    |  |   |                     | WO       | 9744431 A1               | 27-11-1997               |
|    |  |   |                     | WO       | 9744418 A1               | 27-11-1997               |
| L  |  |   | <del></del>         |          |                          |                          |

ormation on patent family members

| Pa | atent document   |        | Publication |  | Patent family  | Publication  |
|----|------------------|--------|-------------|--|--|--|
|    | in search report |        | date        |  | member(s)  | date   |
| WO | 9743388          | A      |             | WO   | 9744419 A2   | 27-11-1997   |
| GB | 2334723          | Α      | 01-09-1999  | AU   | 740539 B2  | 08-11-2001   |
|    |                  |        |             | AU   | 2530299 A  | 15-09-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9908296 A  | 31-10-2000   |
|    |                  |        |             | EP   | 1056821 A1   | 06-12-2000   |
|    |                  |        |             | MO   | 9943773 A1   | 02-09-1999   |
| WO | 9612000          | A      | 25-04-1996  | WO   | 9612000 A1   | 25-04-1996   |
|    |                  |        |             | AU   | 1288195 A  | 06-05-1996   |
|    |                  |        |             | AU   | 3686995 A  | 06-05-1996   |
|    |                  |        |             | BR   | 9408622 A  | 16-09-1997   |
|    |                  |        |             | BR   | 9509349 A  | 25-11-1997   |
|    |                  |        |             | CA   | 2202505 A1   | 25-04-1996   |
|    |                  |        |             | CN   | 1168691 A  | 24-12-1997   |
|    |                  |        |             | CZ   | 9701109 A3   | 17-09-1997   |
|    | *                |        |             | CZ   | 9701110 A3   | 17-09-1997   |
|    |                  | •      |             | EP.  | 0785978 A1   | 30-07-1997   |
|    |                  |        |             | EP   | 0833884 A1   | 08-04-1998   |
|    |                  |        |             | ΕP   | 0785981 A1   | 30-07-1997   |
|    |                  |        |             | HU   | 77805 A2   | 28-08-1998   |
|    |                  |        |             | HU   | 78084 A2   | 30-08-1999   |
|    |                  |        |             | JP   | 10507469 T   | 21-07-1998   |
|    |                  |        |             | JP   | 10509468 T   | 14-09-1998   |
|    |                  |        |             | TR   | 960312 A2  | 21-06-1996   |
|    |                  |        |             | TR   | 960313 A2  | 21-06-1996   |
|    |                  |        |             | WO   | 9700929 A1   | 09-01-1997   |
|    |                  |        |             | WO   | 9612004 A1   | 25-04-1996   |
|    |                  |        | ·           | US<br>   | 5981466 A  | 09-11-1999   |
| DE | 19813059         | Α      | 30-09-1999  | DE   | 19813059 A1  | 30-09-1999   |
|    |                  |        |             |  | 9910458 A1   | 04-03-1999   |
| US | 6136769          | A      | 24-10-2000  | BR   | 9710446 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9710668 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9710669 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9710670 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9710671 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>BR   | 9710672 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>BR   | 9710673 A<br>9710674 A   | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   | 9710674 A<br>9710677 A   | 17-08-1999<br>17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR   |  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             |  | Q/INK/Q A  | 1/-00-1333   |
|    |                  |        |             |  | 9710679 A  |  |
|    |                  |        |             | BR   | 9710680 A  | 17-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA   | 9710680 A<br>2255008 A1  | 17-08-1999<br>20-11-1997   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA                                     | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1  | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA                               | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1  | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997   |
|    |                  | •      |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA                               | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1<br>2255012 A1  | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA                         | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1<br>2255012 A1<br>2255594 A1  | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997   |
|    |                  | v<br>V |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN                   | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1<br>2255012 A1<br>2255594 A1<br>1225679 A                                 | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN             | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1<br>2255012 A1<br>2255594 A1<br>1225679 A<br>1225681 A                    | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN             | 9710680 A<br>2255008 A1<br>2255009 A1<br>2255011 A1<br>2255012 A1<br>2255594 A1<br>1225679 A<br>1225681 A<br>1225669 A       | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN       | 9710680 A 2255008 A1 2255009 A1 2255011 A1 2255012 A1 2255594 A1 1225679 A 1225681 A 1225669 A 1225670 A                     | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999   |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN<br>CN | 9710680 A 2255008 A1 2255009 A1 2255011 A1 2255012 A1 2255594 A1 1225679 A 1225681 A 1225669 A 1225670 A                     | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999                             |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN<br>CN<br>CN | 9710680 A 2255008 A1 2255009 A1 2255011 A1 2255012 A1 2255594 A1 1225679 A 1225681 A 1225669 A 1225670 A 1225680 A 1225671 A | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999 |
|    |                  |        |             | BR<br>CA<br>CA<br>CA<br>CA<br>CN<br>CN<br>CN<br>CN | 9710680 A 2255008 A1 2255009 A1 2255011 A1 2255012 A1 2255594 A1 1225679 A 1225681 A 1225669 A 1225670 A                     | 17-08-1999<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>27-11-1997<br>20-11-1997<br>20-11-1997<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999<br>11-08-1999                             |

formation on patent family members

| Patent document cited in search report | Publication<br>date |          | Patent family<br>member(s)   | Publication date         |
|--|---------------------|----------|------------------------------|--------------------------|
| US 6136769                             | Α                   | CZ       | 9803713 A3                   | 14-04-1999               |
|  |                     | CZ       | 9803714 A3                   | 14-04-1999               |
|  |                     | CZ       | 9803715 A3                   | 12-05-1999               |
|  |                     | CZ       | 9803717 A3                   | 14-04-1999               |
|  |                     | CZ       | 9803718 A3                   | 17-03-1999               |
|  |                     | EP       | 0906400 A2                   | 07-04-1999               |
|  |                     | ΕP       | 0912675 A2                   | 06-05-1999               |
|  | •                   | EP       | 0912667 A2                   | 06-05-1999               |
|  |                     | EP       | 0912697 A2                   | 06-05-1999               |
|  |                     | EP       | 0912668 A2                   | 06-05-1999               |
|  |                     | ΕP       | 0906382 A1                   | 07-04-1999               |
|  |                     | ΕP       | 0912692 A1                   | 06-05-1999               |
|  |                     | EP       | 0901518 A1                   | 17-03-1999               |
|  |                     | ĒΡ       | 0912693 A2                   | 06-05-1999               |
|  |                     | ĒΡ       | 0906385 A1                   | 07-04-1999               |
|  |                     | EP       | 0906386 A1                   | 07-04-1999               |
|  | •                   | GB       | 2317390 A                    | 25-03-1998               |
|  |                     | HŪ       | 9902657 A2                   | 28-12-1999               |
|  |                     | HÜ       | 9902671 A2                   | 28-12-1999               |
|  |                     | HÜ       | 9902800 A2                   | 28-12-1999               |
|  |                     | HU       | 9902832 A2                   | 28-12-1999               |
| •                                      |                     | JP       | 11511777 T                   | 12-10-1999               |
| •                                      |                     | JP       | 11511786 T                   | 12-10-1999               |
|  |                     | JP       | 11511787 T                   | 12-10-1999               |
| US 6235696                             | B1 22-05-2001       | DE       | 19736906 A1                  | 04-03-1999               |
| · ·                                    |                     | DE       | 19741911 C1                  | 14-01-1999               |
| •                                      | •                   | ĀŪ       | 8807698 A                    | 22-02-1999               |
|  |                     | AU       | 9263198 A                    | 16-03-1999               |
|  |                     | AU       | 9435498 A                    | 16-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9906518 A1                   | 11-02-1999               |
|  |                     | · WO     | 9909943 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9909944 A1                   | 04-03-1999               |
|  | •                   | WO       | 9910468 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910457 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9909940 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910463 A1                   | 04-03-1999               |
|  | •                   | WO       | 9910458 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910460 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910309 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910469 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | MO       | 9910471 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910470 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9909938 A1                   | 04-03-1999               |
| •                                      |                     | WO       | 9910319 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910461 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9909935 A2                   | 04-03-1999               |
|  |                     | WO       | 9910459 A1                   | 04-03-1999               |
| •                                      |                     | MO       | 9909942 A1                   | 04-03-1999               |
|  |                     | EP       | 1007613 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1007619 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1007614 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1007500 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1006992 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1007508 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | EP       | 1007620 A1                   | 14-06-2000               |
|  |                     | JP<br>JP | 2001513535 T<br>2001514160 T | 04-09-2001<br>11-09-2001 |
|  |                     |          |                              |                          |

formation on patent family members

| Patent document<br>cited in search report | Publication date |          | Patent family<br>member(s)   | Publication date         |
|---|------------------|----------|------------------------------|--------------------------|
| US 6235696 B1                             |                  | JP       | 2001514166 T                 | 11-09-2001               |
|   |                  | JP<br>JP | 2001514302 T<br>2001514306 T | 11-09-2001<br>11-09-2001 |
|   | •                | JP       | 2001514307 T                 | 11-09-2001               |
| •   |                  | US       | 6300297 B1                   | 09-10-2001               |
|   |                  | US       | 6235913 B1                   | 22-05-2001               |

Inte nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10214

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D1/65 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK - 7 - C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| <b>X</b>   | US 5 994 285 A (JOGUN SUZANNE M ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 14 Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 50 Spalte 2, Zeile 54 -Spalte 3, Zeile 24 Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 29; Ansprüche 1,3; Beispiele | 1–9                |
| X          | US 5 962 388 A (FLORA JEFFREY LAWRENCE ET AL) 5. Oktober 1999 (1999-10-05) Spalte 1, Zeile 15 -Spalte 2, Zeile 6 Spalte 4, Zeile 51 -Spalte 5, Zeile 32 Ansprüche 1,5-7   | 1-9                |
|            | -/  |                    |
|            |   |                    |

| ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul> <li>T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedaturn oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist um mit der Anmeldung nicht koltdiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>"X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>"Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist</li> <li>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der Internationaten Recherche  9. Januar 2002   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 21/01/2002   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2<br>NL – 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Bevollmächtigter Bediensteter Giese, H-H   |

Inte nales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10214

|             |   | PUI/EP UI    | 1/10214            |  |
|-------------|---|--------------|--------------------|--|
| C.(Fortsetz | ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |              |                    |  |
| Kategorie°  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm   | nenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |  |
| X           | WO 97 43388 A (SCHEIBEL JEFFREY JOHN; ASANO<br>KAORI ; PROCTER & GAMBLE (US))<br>20. November 1997 (1997-11-20)<br>Seite 2, Zeile 20 - Zeile 26; Ansprüche<br>1,10,12,13,19,21; Beispiele |              | 1-9                |  |
| <b>X</b>    | GB 2 334 723 A (RECKITT & COLMANN PROD<br>LTD) 1. September 1999 (1999-09-01)<br>Seite 2, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 21<br>Seite 4, Zeile 25 - Zeile 29; Ansprüche<br>1,3,8,12,14            |              | 1-9                |  |
| A           | WO 96 12000 A (PROCTER & GAMBLE)<br>25. April 1996 (1996-04-25)<br>Seite 2, Absatz 3; Ansprüche 1,4,7   |              | 1-3                |  |
| A           | DE 198 13 059 A (HENKEL KGAA)<br>30. September 1999 (1999-09-30)<br>Seite 2, Zeile 16 - Zeile 39; Anspruch 1  |              | 1-3                |  |
| P,A         | US 6 136 769 A (BAECK ANDRECESAR ET AL)<br>24. Oktober 2000 (2000-10-24)<br>Spalte 1, Zeile 52 -Spalte 2, Zeile 41<br>Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 10; Anspruch 1                            |              | 1-3,9              |  |
| P,A         | US 6 235 696 B1 (BERNECKER ULLRICH ET AL) 22. Mai 2001 (2001-05-22) Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 61; Ansprüche 1,3,7  |              | 1-3                |  |
|             |   |              |                    |  |
|             |   |              |                    |  |
| · .         |   |              |                    |  |
|             |   |              |                    |  |
|             |   |              |                    |  |

Angaben zu Veröffentlicht

die zur selben Patentfamilie gehören

Inter ales Aldenzeichen
PCT/EP 01/10214

| <del></del> | Backward 1 111                           | ······································ |                                |          |                                   | 01/10214                      |
|-------------|--|--|--------------------------------|----------|-----------------------------------|-------------------------------|
|             | Recherchenbericht<br>ührtes Patentdokume | ent                                    | Daturn der<br>Veröffentlichung |          | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
| U           | S 5994285                                | Α                                      | 30-11-1999                     | AU       | 6048500 A                         | 02-01-2001                    |
| _           |  | . ,                                    |                                | WO       | 0077137 A1                        | 21-12-2000                    |
| U           | S 5962388                                | Α                                      | 05-10-1999                     | CN       | 1284126 T                         | 14-02-2001                    |
|             |  | •                                      |                                | EP       | 1047765 A1                        | 02-11-2000                    |
|             |  |  |                                | MO       | 9927066 A1                        | 03-06-1999                    |
|             |  | •                                      |                                | EP       | 1047763 A1                        | 02-11-2000                    |
| -           |  |  |                                | WO       | 9935227 A1                        | 15-07-1999                    |
| W           | 0 9743388                                | Α                                      | 20-11-1997                     | BR       | 9709321 A                         | 10-08-1999                    |
|             |  |  |                                | BR       | 9709587 A                         | 25-04-2000                    |
| 1           |  |  |                                | BR<br>BR | 9710444 A<br>9710445 A            | 17-08-1999<br>17-08-1999      |
|             |  |  |                                | BR       | 9710445 A<br>9710446 A            | 17-08-1999                    |
| 1           |  |  |                                | BR       | 9710440 A<br>9710667 A            | 17-08-1999                    |
| 1           | •  |  |                                | BR       | 9710675 A                         | 17-08-1999                    |
|             |  |  |                                | BR       | 9710676 A                         | 17-08-1999                    |
|             |  |  |                                | BR       | 9710678 A                         | 17-08-1999                    |
|             |  |  |                                | BR       | 9710679 A                         | 17-08-1999                    |
| 1           |  |  |                                | BR       | 9710680 A                         | 17-08-1999                    |
| 1           |  |  |                                | CA       | 2255003 A1                        | 27-11-1997                    |
|             |  |  | •                              | CA       | 2255005 A1                        | 20-11-1997                    |
| 1           |  |  |                                | CA<br>CA | 2255006 A1<br>2255011 A1          | 20-11-1997<br>27-11-1997      |
| ]           |  |  |                                | CA       | 2255594 A1                        | 27-11-1997<br>20-11-1997      |
|             |  |  |                                | CN       | 1230213 A                         | 29-09-1999                    |
| 1           |  |  |                                | CN       | 1232489 A                         | 20-10-1999                    |
|             |  |  |                                | CN       | 1225677 A                         | 11-08-1999                    |
| ]           |  |  | •                              | CN       | 1225678 A                         | 11-08-1999                    |
|             |  |  |                                | CN       | 1225673 A                         | 11-08-1999                    |
|             |  |  |                                | CN       | 1225669 A                         | 11-08-1999                    |
| 1           |  |  | •                              | CN<br>CN | 1225675 A<br>1225668 A            | 11-08-1999<br>11-08-1999      |
| 1           |  |  |                                | CZ       | 9803717 A3                        | 11-08-1999 14-04-1999         |
|             |  |  |                                | CZ       | 9803717 A3                        | 17-03-1999                    |
| 1           |  | -                                      |                                | EP       | 0906392 A2                        | 07-04-1999                    |
| i           |  |  |                                | ĒΡ       | 0906403 A1                        | 07-04-1999                    |
|             |  |  |                                | EP       | 0918833 A1                        | 02-06-1999                    |
|             |  |  |                                | EP .     | 0912686 A2                        | 06-05-1999                    |
| ,           |  |  |                                | EP       | 0906382 A1                        | 07-04-1999                    |
| 1           |  |  |                                | EP       | 0912669 A2                        | 06-05-1999                    |
| 1           |  |  |                                | EP<br>Ep | 0907705 A1<br>0906385 A1          | 14-04-1999<br>07-04-1999      |
|             |  |  |                                | EP       | 0906386 A1                        | 07-04-1999<br>07-04-1999      |
|             |  |  |                                | EP       | 0906405 A1                        | 07-04-1999                    |
|             |  |  |                                | GB       | 2317390 A                         | 25-03-1998                    |
|             |  |  |                                | JP       | 11510554 T                        | 14-09-1999                    |
| 1           |  |  |                                | JP       | 11512782 T                        | 02-11-1999                    |
|             |  |  |                                | JP       | 11511794 T                        | 12-10-1999                    |
|             |  |  |                                | JP       | 11511795 T                        | 12-10-1999                    |
| 1           |  |  |                                | JP       | 11511796 T                        | 12-10-1999                    |
|             |  |  |                                | JP       | 11511797 T<br>11511799 T          | 12-10-1999<br>12-10-1999      |
| 1           |  |  | •                              | JP<br>JP | 2000504061 T                      | 04-04-2000                    |
|             | • •                                      |  |                                | WO       | 9744417 A1                        | 27-11-1997                    |
| }           | •  |  |                                | WO       | 9744425 A2                        | 27-11-1997                    |
|             |  |  |                                | WO       | 9744431 A1                        | 27-11-1997                    |
|             |  |  |                                | WO       | 9744418 A1                        | 27-11-1997                    |
| L           | ISA/210 (Anhang Patentiam                |  |                                |          |                                   |                               |

Angaben zu Veröffentlich

, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte nales Aktenzelchen
PCT/EP 01/10214

| lm Re | echerchenbericht   |   | Datum der        |          | Mitglied(er) der   | PCI/EP | Datum der                |
|-------|--------------------|---|------------------|----------|--------------------|--------|--------------------------|
|       | tes Patentdokument |   | Veröffentlichung |          | Patentfamilie      |        | Veröffentlichung         |
| WO    | 9743388            | Ą |                  | WO       | 9744419            | A2     | . 27–11–1997             |
| GB    | 2334723            | Α | 01-09-1999       | AU       | 740539             |        | 08-11-2001               |
|       |                    |   |                  | AU       | 2530299            | A      | 15-09-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9908296            | A      | 31-10-2000               |
|       |                    |   |                  | EP       | 1056821            | . A1 . | 06-12-2000               |
|       |                    |   |                  | WO       | 9943773            | A1     | 02-09-1999               |
| WO    | 9612000            | A | 25-04-1996       | WO       | 9612000            | A1     | 25-04-1996               |
|       |                    |   | •                | AU       | 1288195            |        | 06-05-1996               |
|       |                    |   | •                | AU       | 3686995            |        | 06-05-1996               |
|       | •                  |   |                  | BR       | 9408622            |        | 16-09-1997               |
| •     |                    |   |                  | BR       | 9509349            |        | 25-11-1997               |
|       |                    |   |                  | CA       | 2202505            |        | 25-04-1996               |
|       |                    |   |                  | CN       | 1168691            |        | 24-12-1997               |
|       |                    |   | •                | CZ       | 9701109            |        | 17-09-1997               |
|       | •                  |   |                  | CZ       | 9701110            |        | 17-09-1997               |
|       |                    |   |                  | EP       | 0785978            |        | 30-07-1997               |
|       |                    |   |                  | EP       | 0833884            |        | 08-04-1998               |
|       |                    |   |                  | EP       | 0785981            |        | 30-07-1997               |
|       |                    |   |                  | HU       | 77805              |        | 28-08-1998               |
|       |                    |   |                  | HU       | 78084              |        | 30-08-1999               |
|       |                    |   |                  | JP       | 10507469           |        | 21-07-1998               |
|       |                    |   |                  | JP       | 10509468           |        | 14-09-1998               |
|       |                    |   |                  | TR       | 960312             |        | 21-06-1996               |
|       |                    |   |                  | TR<br>Wo | 960313             |        | 21-06-1996               |
|       |                    |   |                  | WO       | 9700929<br>9612004 |        | 09-01-1997               |
|       |                    |   |                  | US       | 5981466            |        | 25-04-1996<br>09-11-1999 |
| DF    | 19813059           |   | 30-09-1999       | DE       | 19813059           | Δ1     | 30-09-1999               |
| DL    | 13010003           | ^ | 30 03 1333       | WO       | 9910458            |        | 04-03-1999               |
| US    | 6136769            | Α | 24-10-2000       | BR       | 9710446            | Α      | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710668            | A      | 17-08-1999               |
|       |                    |   | •                | BR       | 9710669            | Α      | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710670            | Α      | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710671            | Α      | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710672            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710673            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710674            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   | •                | BR       | 9710677            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710679            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | BR       | 9710680            |        | 17-08-1999               |
|       |                    |   |                  | CA       | 2255008            |        | 20-11-1997               |
|       |                    |   | •                | CA       | 2255009            |        | 20-11-1997               |
|       |                    |   |                  | CA<br>CA | 2255011<br>2255012 |        | 27-11-1997<br>20-11-1997 |
|       |                    |   |                  | CA       | 2255594<br>2255594 |        | 20-11-1997<br>20-11-1997 |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225679            |        | 20-11-1997<br>11-08-1999 |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225681            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225669            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   | *                | CN       | 1225670            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225680            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225671            |        | 11-08-1999               |
|       | .*                 |   |                  | CN       | 1225676            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   |                  | CN       | 1225668            |        | 11-08-1999               |
|       |                    |   | •                |          |                    |        |                          |
|       |                    |   |                  | CZ       | 9803712            | ΑΚ     | 12-05-1999               |

Angaben zu Veröffentlich:

die zur selben Patentfamilie gehören

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10214

| <u> </u> |                                    |       |                               |          | 101/21                            | 01/10214                      |
|----------|------------------------------------|-------|-------------------------------|----------|-----------------------------------|-------------------------------|
|          | herchenbericht<br>s Patentdokument | \     | Datum der<br>Veröffentlichung |          | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
| US 6     | 136769                             | Α     |                               | CZ       | 9803713 A3                        | 14-04-1999                    |
|          |                                    |       |                               | CZ       | 9803714 A3                        | 14-04-1999                    |
|          |                                    |       | •                             | CZ       | 9803715 A3                        | 12-05-1999                    |
|          |                                    |       | •                             | CZ       | 9803717 A3                        | 14-04-1999                    |
| •        | •                                  |       | •                             | CZ       | 9803718 A3                        | 17-03-1999                    |
|          | • •                                |       |                               | EP       | 0906400 A2                        | 07-04-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 0912675 A2                        | 06-05-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 0912667 A2                        | 06-05-1999                    |
|          | •                                  |       |                               | EP       | 0912697 A2                        | 06-05-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 0912668 A2                        | 06-05-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 0906382 A1                        | 07-04-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 0912692 A1                        | 06-05-1999                    |
| *        |                                    |       |                               | EP       | 0901518 A1                        | 17~03~1999                    |
|          |                                    |       |                               | ĒΡ       | 0912693 A2                        | 06-05-1999                    |
|          |                                    |       |                               | ĒΡ       | 0906385 A1                        | 07-04-1999                    |
|          |                                    |       |                               | ĒР       | 0906386 A1                        | 07-04-1999                    |
|          |                                    |       |                               | GB       | 2317390 A                         | 25-03-1998                    |
|          |                                    |       |                               | HŪ       | 9902657 A2                        | 28-12-1999                    |
|          |                                    |       |                               | HU       | 9902671 A2                        | 28-12-1999                    |
|          |                                    |       |                               | HU       | 9902800 A2                        | 28-12-1999                    |
|          | •                                  |       |                               | HU       | 9902832 A2                        | 28-12-1999                    |
|          |                                    |       |                               | JP       | 11511777 T                        | 12-10-1999                    |
|          |                                    |       |                               | JΡ       | 11511786 T                        | 12-10-1999                    |
|          |                                    |       | •                             | ĴΡ       | 11511765 T                        | 12-10-1999                    |
|          |                                    |       |                               |          |                                   |                               |
| · US 6   | 235696                             | B1    | 22-05-2001                    | DE       | 19736906 A1                       | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | DE       | 19741911 C1                       | 14-01-1999                    |
|          |                                    |       |                               | AU       | 8807698 A                         | 22-02-1999                    |
|          |                                    |       |                               | AU       | 9263198 A                         | 16-03-1999                    |
|          | •                                  |       |                               | AU       | 9435498 A                         | 16-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | MO       | 9906518 A1                        | 11-02-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9909943 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9909944 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9910468 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       | •                             | WO       | 9910457 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9909940 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       | •                             | WO       | 9910463 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | MO       | 9910458 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | MO       | 9910460 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | MO       | 9910309 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       | -                             | WO       | 9910469 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9910471 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9910470 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9909938 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | MO       | 9910319 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | WO       | 9910461 A1                        | 04-03-1999                    |
|          | ,                                  |       | •                             | MO       | 9909935 A2                        | 04-03-1999                    |
| •        |                                    | . , . |                               | MO       | 9910459 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    | • •   |                               | WO       | 9909942 A1                        | 04-03-1999                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 1007613 A1                        | 14-06-2000                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 1007619 A1                        | 14-06-2000                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 1007614 A1                        | 14-06-2000                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 1007500 A1                        | 14-06-2000                    |
|          |                                    |       | ,                             | EP       | 1006992 A1                        | 14-06-2000                    |
|          |                                    |       |                               | EP       | 1007508 A1                        | 14-06-2000                    |
| •        |                                    |       |                               | EP       | 1007620 A1                        | 14-06-2000                    |
| •        |                                    |       |                               |          |                                   |                               |
| . •      |                                    |       |                               | JP<br>JP | 2001513535 T<br>2001514160 T      | 04-09-2001<br>11-09-2001      |

Angaben zu Veröffentlichu

die zur selben Patentfamilie gehören

Inte iales Aktenzelchen .
PCT/EP 01/10214

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung |    | Mitglied(er) der<br>Patentfamille | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|----|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6235696 B                                       | 1                             | JP | 2001514166 T                      | 11-09-2001                    |
|  |                               | JP | 2001514302 T                      | 11-09-2001                    |
|  |                               | JР | 2001514306 T                      | 11-09-2001                    |
| ·  |                               | JP | 2001514307 T                      | 11-09-2001                    |
|  |                               | US | 6300297 B1                        | 09-10-2001                    |
|  |                               | US | 6235913 B1                        | 22-05-2001                    |